

УДК 674.816.3

Ю.М.Кобельчук, Н.И.Извекова, В.Т.Дорофеев
(Днепропетровский химико-технологический институт)

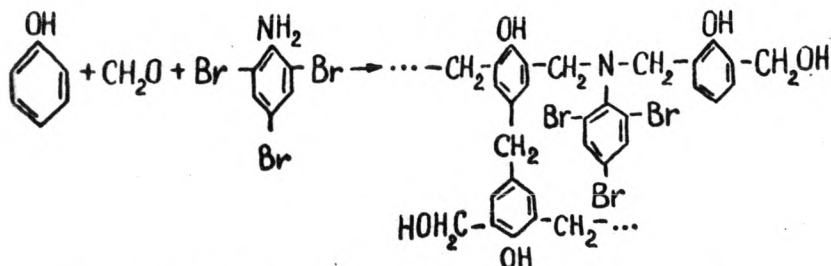
БРОМСОДЕРЖАЩЕЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Широкое применение в народном хозяйстве листовых древесных материалов и древесных пластиков обусловлено научно-техническим прогрессом, однако отрицательным фактором является их повышенная пожарная опасность.

С целью снижения горючести древесных материалов в них вводят различные огнезащитные добавки. Такое химическое модифицирование, которое проводят с помощью различных хлор-, бром-, фосфор-, азот-, борсодержащих соединений, обеспечивает равномерность огнезащиты. Существует несколько способов введения огнезащитных добавок в древесный наполнитель в процессе изготовления древесного композиционного материала: обработка древесных частиц огнезащитным составом с последующим совмещением со связующим; обработка древесных частиц огнезащитным составом вместе со связующим, обработка древесных частиц связующим, в молекулярную структуру которого входят антипирены.

В качестве ингибитора горения полимерных материалов все большее значение приобретает 2,4,6-триброманилин [1], легко получаемый бромированием анилина в уксусной кислоте избытком брома.

Свободная аминогруппа триброманилина (ТБА) позволяет ему вступать в реакцию с формальдегидом. Предложено получать резольные смолы путем конденсации фенола с формальдегидом с добавлением различных количеств ТБА. Предполагаемая схема реакции:



Реакцию проводили при мольном соотношении фенол: ТБА = 1 : (0,1...0,3). Для сравнения получали в аналогичных условиях олигомер без добавления триброманилина. Количество формальдегида во всех случаях было 1,5 моль/моль фенола и ТБА, в качестве катализатора использовали 25 - процентный аммиак в количестве 6 г/моль фенола.

К смеси фенола, ТБА и аммиачной воды при 45...50°С прибавляли формалин, а затем выдерживали ее при температуре 90...92°С в течение часа. После охлаждения реакционной смеси верхний слой сливали, а смоляной слой подвергали испытаниям и использовали для получения древесных материалов. Свойства полученных продуктов приведены в табл.1.

Таблица 1
Свойства бромсодержащих резольных смол

Соотношение фенол : ТБА, моль/моль	Выход, %	Сухой остаток, %	Время желатинизации, с	Вязкость 50-процентного раствора, сСт	Содержание свободного фенола, %	Расчетное содержание брома, %
1 : 0	94,5	70,2	96	0,21	20,0	0
1 : 0,1	93,0	85,0	165	0,24	16,3	18,8
1 : 0,2	75,6	81,8	387	0,17	16,6	30,0
1 : 0,3	79,5	88,7	501	0,08	20,0	37,3

Смолы, полученные с добавкой ТБА, представляют собой вязкие темноокрашенные жидкости. Из смолы, полученной при соотношении фенол : ТБА = 1 : 0,3, при хранении

выделяются кристаллы исходного триброманилина. О неполноте прохождения реакции говорят и все более уменьшающийся выход смолы с увеличением количества ТБА, наличие экстрагируемых веществ в отвержденных полимерах, а также эндотермический пик на кривой ДТА (дифференциального термического анализа) при 280°C (температура кипения триброманилина 273°C).

Полученные смолы были использованы в качестве связующего для получения древесного пластика и трехслойных древесностружечных плит.

В качестве наполнителя для получения древесного пластика использовали древесную стружку фракции 5/3. Стружку предварительно высушивали, смешивали с 50-процентным раствором смолы. Композицию высушивали на воздухе для удаления растворителя и подвергали форконденсации при 100±2°C в течение 2 ч.

Для изучения свойств пластика и выявления оптимальных условий его получения был применен метод математического планирования эксперимента [2].

Свойства пластика изучались в зависимости от следующих факторов (табл.2):

- X_1 — мольного соотношения ТБА : фенол, моль/моль;
- X_2 — количества абсолютно сухого связующего по отношению к количеству абсолютно сухой стружки, %;
- X_3 — температуры прессования, °C;
- X_4 — времени прессования, мин.

Давление прессования во всех случаях было 50 МПа. Определялись следующие свойства полученных пластиков: плотность ρ , кг/м³; разрушающее напряжение при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа; водопоглощение ΔW , %; разбухание после пребывания в воде в течение 24 ч ΔS , %; время самостоятельного горения τ , с.

Математическое описание зависимости этих свойств от состава композиции и условий прессования можно представить в виде уравнения регрессии:

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_4 X_4,$$

где X_1, X_2, X_3, X_4 – кодированные переменные, связанные с соотношением фенол : ТБА, количеством связующего, температурой прессования, временем прессования зависимостью

$$X_i = \frac{X_i - X_{0i}}{\Delta X_i} \quad (i = 1 \dots 4),$$

где X_{0i} – среднее значение натуральной переменной,

ΔX_i – интервал варьирования натуральной переменной.

Таблица 2
Основные характеристики плана эксперимента

Уровни факторов	X_1	X_2	X_3	X_4
Нулевой уровень	0,2	25	165	5
Интервал варьирования	0,1	5	15	2
Верхний уровень	0,3	30	180	7
Нижний уровень	0,1	20	150	3

Матрица планирования и результаты дробного факторного эксперимента ДФЭ = 2^{4-1} приведены в табл.3.

Рассчитанные по результатам эксперимента уравнения регрессии имеют вид:

$$\rho = 1069,9 - 5,1X_1 + 22,4X_2 + 8,4X_3 + 8,1X_4,$$

$$\sigma_{изг} = 32,06 - 4,92X_1 + 3,24X_2 + 4,60X_3 + 3,75X_4,$$

$$\Delta W = 51,4 - 27,0X_1 - 6,2X_2 - 16,7X_3 - 4,8X_4,$$

$$\Delta S = 54,9 + 27,6X_1 - 5,3X_2 - 14,0X_3 - 4,8X_4,$$

$$\tau = 46,7 - 2,0X_1 - 3,9X_2 + 0,3X_3 + 0,4X_4.$$

Таблица 3

Матрица планирования и результаты дробного факторного эксперимента 2^{4-1}

Но- мер опы- та	X_1	X_2	X_3	X_4	ρ	$\sigma_{изг}$	ΔW	ΔS	τ
1	-	-	-	+	1046	38,15	33,1	32,2	50,8
2	+	-	-	-	1036	13,62	116,4	111,6	45,9
3	-	+	-	-	1103	38,97	32,6	40,0	47,2
4	+	+	-	+	1060	19,12	90,6	91,9	41,6
5	-	-	+	+	1075	41,91	18,5	23,5	55,4
6	+	-	+	-	1032	21,63	62,7	73,7	50,5
7	-	+	+	-	1075	39,06	13,5	13,5	41,3
8	+	+	+	+	1130	44,06	44,0	52,8	40,6
0	0	0	0	0	1026	40,20	50,4	52,9	40,2

Все полученные уравнения адекватно описывают свойства пластиков в исследуемой области, что очевидно и из сравнения свободных членов в уравнениях регрессии со средним значением отклика на нулевом уровне. Эти значения одинаковы в пределах ошибки эксперимента.

Увеличение количества связующего улучшает физико-механические свойства пластика.

На основе полученных результатов можно определить оптимальные условия прессования и количество связующего в композиции, при которых свойства пластиков будут наилучшими. Эти условия соответствуют содержанию ТБА в смоле, равному 0,5 моль/моль фенола, содержанию связующего 30%, температуре прессования 180^оС и времени выдержки композиции под давлением 7 мин (изготавливались палочки размером 4x6x60 мм).

Сравнение свойств пластиков на чистом фенольном связующем со свойствами пластиков на связующем, содержащем ТБА, показало, что последние имеют несколько меньшие прочностные показатели, однако огнестойкость их значительно выше.

С целью изучения влияния синтезированных смол на физико-механические показатели и огнестойкость плит были получены трехслойные древесностружечные плиты с содержанием связующего в наружных слоях 14, а во внутреннем слое 10% при удельном давлении прессования 2,5 МПа, температуре плит пресса 170°C, времени выдержки 1 мин/мм толщины плиты.

Свойства полученных плит, а также плит на чистом фенольном связующем с применением стружек-отходов приведены в табл.4.

Таблица 4

Физико-механические свойства и огнестойкость трехслойных древесностружечных плит

Соотношение фенол: ТБА, моль/моль	Плотность ρ , кг/м ³	Разрушающее напряжение при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	Водопоглощение ΔW , %	Разбухание ΔS , %	Время самостоятельного горения τ , с	Расчетное содержание брома, %
1 : 0	653	9,7	71,7	14,6	119	0
1 : 0,1	658	12,6	75,5	17,8	86,4	2,27
1 : 0,2	653	9,6	86,7	22,8	43,3	4,28

Для изготовления плит использовалась не специально приготовленная стружка, а стружки-отходы деревообработки, поэтому даже с использованием фракционирования стружки для отдельных слоев показатели физико-механических свойств плит довольно низки. Если учесть, что древесный наполнитель во всех случаях был одинаков, можно сказать, что плиты,

полученные с применением бромсодержащего связующего, обладают такой же прочностью, как и плиты на чистом фенольном связующем, несколько уступая им по водостойкости, однако значительно превосходя их по огнестойкости.

Низкая водостойкость плит на бромсодержащем связующем объясняется более редкой сшивкой полимера, так как в состав его введен бифункциональный компонент – трибром – анилин. Об этом же говорит и значительное увеличение времени желатинизации олигомера.

Таким образом, результаты проведенного исследования показывают, что смолы, полученные путем совместной конденсации фенола и 2,4,6-триброманилина с формальдегидом, могут быть использованы для получения древесных плит и пластиков с повышенной огнестойкостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия 2,4,6-триброманилина/Б.Д.Гаевский, В.Т.Дорофеев, Р.П.Рило и др.; ВНИИЙодобром. Саки, 1984. Деп. в ОНИИТЭХИМ, 1984, № 962, ХП Д-84.

2. Саутин С.Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. Л.: Химия, 1975. 48 с.

УДК 674.815-41.02

П.П.Третьяк, Л.Н.Копейко
(Уральский лесотехнический институт)

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

В производстве древесных композиционных материалов, в том числе и древесностружечных плит, в качестве связующих как в нашей стране, так и за рубежом широко используются карбамидные олигомеры. Наряду с достоинствами – доступностью, сравнительно низкой стоимостью, технологичностью применения – карбамидоформальдегидные олигомеры